

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C07F 17/00 // C08F 10/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05153

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1999 (04.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04630

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)

(30) Prioritätsdaten:  
197 32 366.9 28. Juli 1997 (28.07.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR  
GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTER, Andreas  
[DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE).  
BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse  
13-15, D-65830 Kriftel (DE). FRAAIJE, Volker [DE/DE];  
Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). KUEBER,  
Frank [DE/DE]; Bleibiskopfstrasse 10, D-61440 Oberursel  
(DE).

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056  
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches  
Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METALLOCENES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLOCENEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing rac/meso metallocenes, the rac/meso metallocenes themselves, and their use in the production of isotactic polyolefins.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rac/meso-Metallocenen, die rac/meso-Metallocene selbst und die Verwendung der rac/meso-Metallocene zur Herstellung von isotaktischen Polyolefinen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Metallocenen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rac/meso-Metallocenen, die rac/meso-Metallocene selbst und die Verwendung der rac/meso-Metallocene als Katalysatorkomponente zur Herstellung von isotaktischen Polyolefinen.

10

Racemische Metallocene (rac-Metallocene) mit teilhydrierten oder hydrierten p-Liganden sind als Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Olefinen beispielsweise in J. Organomet. Chem. 497(1995)181, Angew. Chem. 104 (1992) 1373, Organometallics 12

15 (1993) 4391 oder Chem. Ber. 127 (1994) 2417, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2105, Macromolecules 27 (1994) 4477 oder Macromolecules 29 (1996) 2331, EPA 0 344 887, J. Mol. Catal. A. Chem. 102 (1995) 59, EPA 0 185 918, EPA 0 537 686, EP 0 485 820 oder EP 0 485 821 beschrieben.

20

Bei der Synthese von Metallocenen wird aufwendig die Isolierung der racemischen Form des Metallocens angestrebt, da nur mit dieser Form stereospezifisch beispielsweise isotaktisches Polypropylen hergestellt werden kann. Die meso-Form des Metallocens wird

25 dabei abgetrennt. Bei der Herstellung von Metallocenen mit teilhydrierten oder hydrierten p-Liganden wird zunächst die racemische Form des unhydrierten Metallocens isoliert und dann hydriert. So kann beispielsweise aus rac-Dimethylsilandiylbisindenyl-zirkoniumdichlorid durch Hydrierung das Octahydroderivat rac-Dimethylsilandiylbis-(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid hergestellt werden. Solche und ähnliche Reaktionen sind beispielsweise beschrieben in EPA 0 344 887, J. Organomet. Chem. 497 (1995) 181, Organometallics 10 (1991) 1501 oder J. Organomet. Chem. 342 (1988) 21.

35

Die bekannten Synthesevorschriften zur Hydrierung des aromatischen Ligandgerüsts von rac-Metallocenen beschreiten im Prinzip alle den gleichen Weg. Das gereinigte rac-Metallocen wird in Dichlormethan gelöst oder suspendiert und in Gegenwart von Platin-

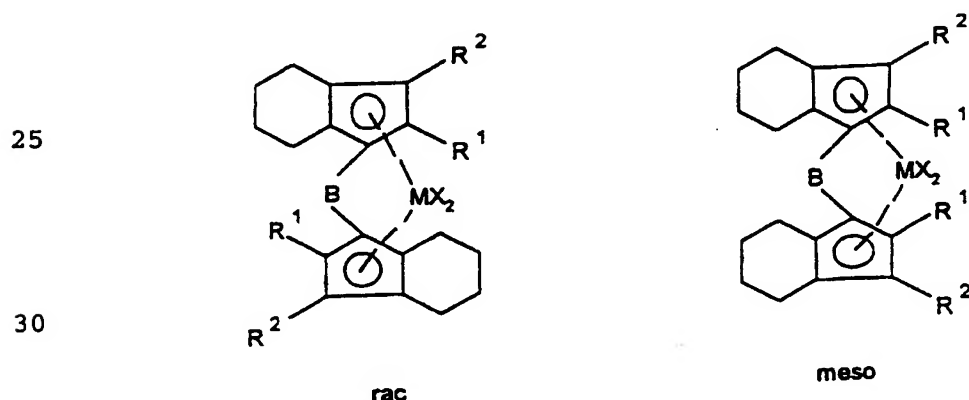
40 tinschwarz oder Platindioxid unter hohem Wasserstoffdruck hydriert (vgl. J. Organomet. Chem. 342 (1988) 21 oder EPA 0 344 887).

Dichlormethan und andere chlorierte Lösungsmittel können nur unter Einhaltung strenger Arbeitssicherheits- und Umweltauflagen in größeren Mengen eingesetzt werden. In chlorierten Lösungsmitteln können nur schwach aktivierende Hydrierkatalysatoren wie Platin-

schwarz oder Platindioxid verwendet werden, um Dehalogenierungsreaktionen zu vermeiden. Die Dehalogenierungsreaktionen führen zur Zersetzung des Produkts und zu Korrosionsproblemen.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine effiziente, schnelle, kostengünstige und ausbeuteoptimierte direkte Synthese von Metallocenen bereitzustellen, mit denen hochisotaktische Polyolefine kostengünstig hergestellt werden können.
- 10 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur direkten Herstellung von rac/meso-Metallocenen mit Tetrahydroindenylliganden gelöst. Die erfindungsgemäß hergestellten rac/meso-Metallocene können überraschenderweise direkt als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden, ohne
- 15 daß eine zusätzliche, kostenintensive und ausbeutemindernde Isolierung der rac- Form notwendig ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines rac/meso-Metalloens der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von  $> 20:1$  bis  $< 200:1$  gefunden,



### Formel 1

35 wobei

M ein Metall der Gruppen IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe 40 IVB wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

die Reste X gleich oder verschieden sind, bevorzugt gleich, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, wobei lineares oder ver-

## 3

zweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,

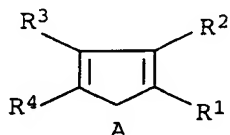
- die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste  
 5 mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen  
 10 wie Nitril, oder einen NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-, OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>- oder PR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Rest mit R<sup>5</sup> in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R<sup>2</sup> gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R<sup>1</sup> gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten,
- 15 B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die beispielsweise ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind

enthaltend die Schritte:

20

- a) Umsetzung eines substituierten Cyclopentadiens der Formel A mit einem

25



- 30 Verbrückungsreagenz BY<sub>2</sub> zu einem verbrückten Biscyclopentadienylligandensystem,

- b) Umsetzung des verbrückten Biscyclopentadienylligandensystems mit einem Metallhalogenid zu einem Metallocen der Formel Ia

35

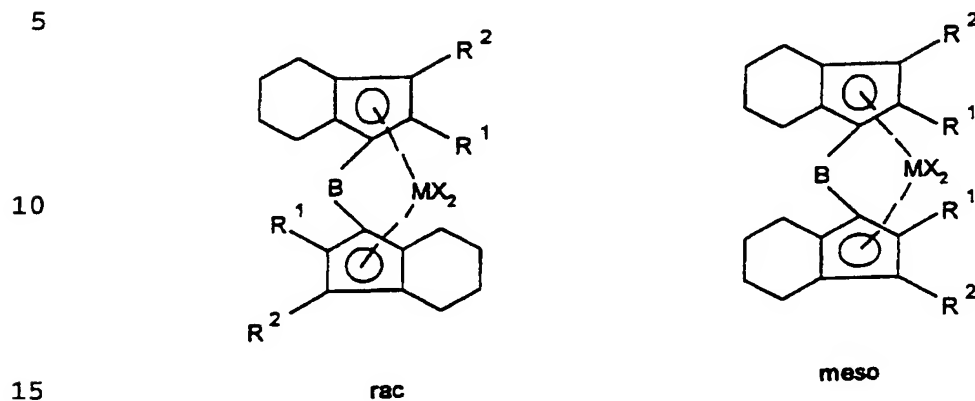
- c) Hydrierung des Metallocens der Formel Ia zu einem Metallocen der Formel Ib

- d) und optional die Umsetzung eines Metallocens der Formel Ib mit einer metallorganischen Verbindung R<sup>3</sup>M<sup>1</sup> zu einem Metallocenen der Formel Ic

45

wobei alle Schritte im gleichen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem chirale rac/meso-Metall-ocene der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von >20:1 bis <200:1



Formel I

wobei

20

M ein Metall der Gruppen IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe IVB wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

25

die Reste X gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-

30

gruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, wobei lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,

35

die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-

40

gruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-, OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>- oder PR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Rest mit R<sup>5</sup> in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R<sup>2</sup> gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R<sup>1</sup> gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten,

45



## 5

B eine Brücke zwischen den Tetrahydro-Indenylliganden bedeutet, die beispielsweise ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind.

- 5 Die Erfindung betrifft außerdem einen Katalysator, enthaltend a) mindestens ein chirales rac/meso-Metalloen der Formel I und b) mindestens einen Cokatalysator sowie die Verwendung des Katalysators zur Polymerisation von Olefinen bzw. in einem Verfahren zur Polymerisation von Olefinen.

10

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst das Ligandsystem hergestellt und ohne das verbrückte Bisindenylligandsystem zu isolieren das rac/meso-Metalloen der Formel Ia hergestellt, und anschließend zum Bis-Tetrahydroindenyl-Metalloen der Formel Ib

- 15 hydriert. Das rac/meso-Metalloen der Formel Ib kann weiter zu dem rac/meso-Metalloen der Formel Ic umgesetzt werden.

20

25

30

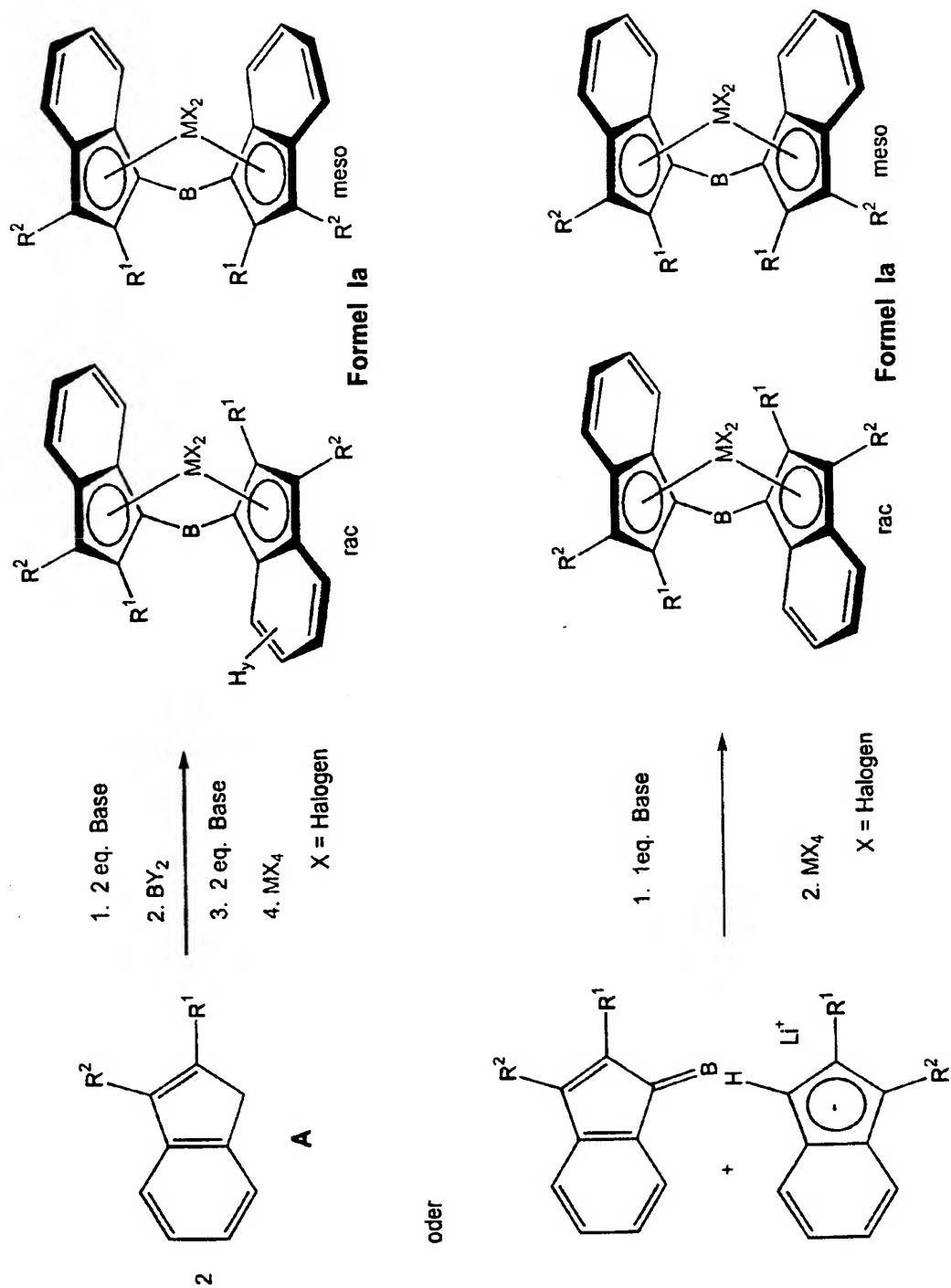
35

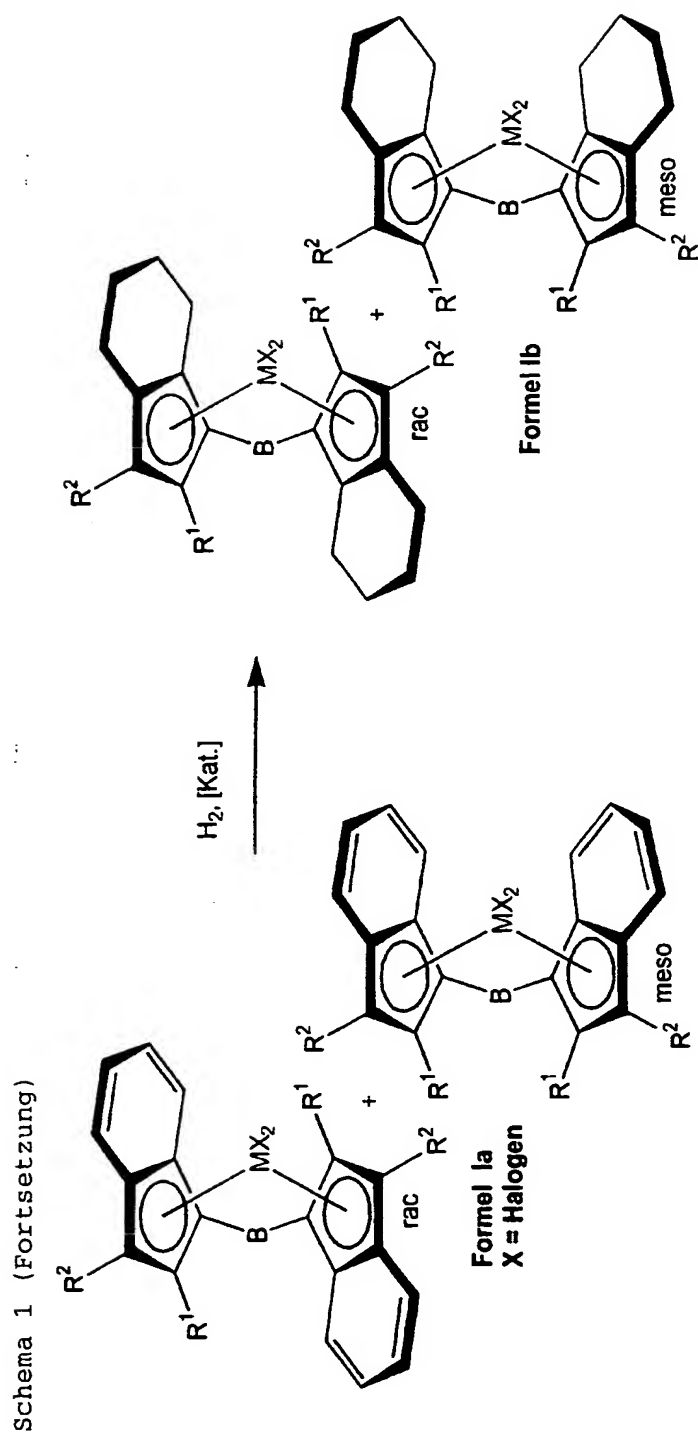
40

45

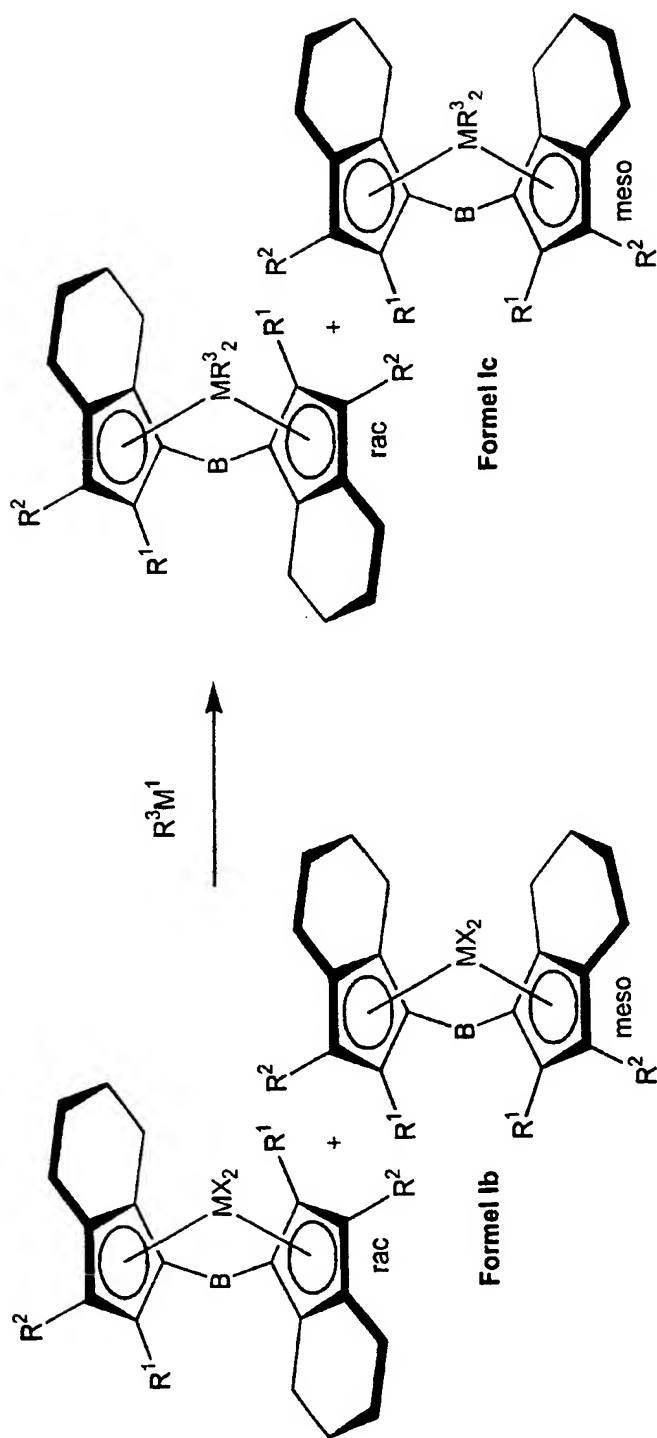
5/1

Schema 1





Schema 1 (Fortsetzung)



- Wie in Schema 1 illustriert, wird in dem Verfahren aus einem Inden der Formel A nach Deprotonierung mit einer starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch nach Zugabe eines Verbrückungsreagenzes  $BY_2$  ein verbrücktes Bisindenylsystem hergestellt. Dabei ist B wie in Formel I definiert und Y ist eine Abgangsgruppe wie Halogen. Das verbrückte Bisindenylsystem wird nach weiterer Deprotonierung mit einer starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid mit einem Metallhalogenid der Gruppe IIIB, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente, bevorzugt mit den Halogeniden des Titans, Zirkoniums und Hafniums, besonders bevorzugt mit Zirkoniumtetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid zum rac/meso-Metallocen der Formel Ia umgesetzt. Die Metallhalogenide können auch als ligandhaltige Komplexe eingesetzt werden wie beispielsweise  $HfCl_4(THF)_2$ ,  $ZrCl_4(THF)_2$ ,  $TiCl_4(THF)_2$ ,  $TiCl_3(THF)_3$ ,  $VCl_3(THF)_3$  oder  $ScCl_3(THF)_3$ .

- Die Brücke B wird durch Umsetzung des metallierten Indenyls mit einer Verbindung der Formel  $BY_2$  eingeführt. Bei der Verbindung  $BY_2$  handelt es sich bevorzugt um Verbindungen wie beispielsweise  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $(CH_3)_2CBr_2$  oder 1,2-Dibromethan.
- Zur Einführung einer  $C_1$ -Brücke kann alternativ auch das entsprechende Benzofulven mit einem Äquivalent des metallierten Indenyls umgesetzt werden. In diesen Fällen bedeutet B bevorzugt  $CH_2$ ,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CH_3)(C_6H_5)$  und  $C(C_6H_5)_2$ .
- Geeignete Lösungsmittel für die Eintopf-Synthese sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, bevorzugt aromatische Lösungsmittel, oder etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Diethylether oder Dimethoxyethan (DME) sowie Lösungsmittelgemische aus oben genannten Lösungsmittelklassen wie beispielsweise Toluol/THF, Toluol/DME, Toluol/Hexan/THF oder Hexan/Diethylether.

- Nach der Kompleksynthese kann sich die Isolierung des oben beschriebenen rac/meso-Metallocens der Formel Ia anschließen oder das rac/meso-Metallocen-enthaltende Reaktionsgemisch wird direkt einer Hydrierung unterworfen.

- Zur Isolierung des rac/meso-Metallocens der Formel Ia kann entweder das ausgefallene rac/meso-Metallocen zusammen mit dem entstandenen anorganischen Salz abfiltriert oder das rac/meso-Metallocen wird in einer ausreichenden Menge der bei der Metallo-

cenynthese eingesetzten Lösungsmittel, bevorzugt einem aromatischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol in Lösung gehalten und von dem entstandenen anorganischen Salz durch Filtration abgetrennt werden.

5

Das als Filterkuchen isolierte rac/meso-Metalloccen wird gegebenenfalls gewaschen und getrocknet. Das rac/meso-Metalloccen kann anschließend von salzartigen Bestandteilen abgetrennt werden. Das in Lösung vorliegende rac/meso-Metalloccen wird gegebenenfalls

10 vom Lösungsmittel befreit und als Feststoff isoliert.

Das erhaltene rac/meso-Metalloccen kann in reiner Form oder als Gemisch mit weiteren Bestandteilen, wie anorganischen Salzen erhalten werden.

- 15 Beispiele für die weiteren Bestandteile sind anorganische Salze wie LiCl, LiBr, NaCl, NaBr, KCl, KBr, MgCl<sub>2</sub>, MgBr<sub>2</sub>, MgBrCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> sowie Filterhilfsmittel wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Quarzmehl und Celite. Weitere Bestandteile können auch organische und metallorganische Nebenkomponenten sein. Organische Nebenkomponenten sind Lösungsmittelreste, organische Verunreinigungen aus den Edukten, nicht umgesetzte Edukte und nicht vollständig umgesetzte Intermediate der Metalloccensynthese. Metallorganische Nebenkomponenten können isomere Metalloccene, oligomere Metalloccene und solche Verbindungen sein, die durch Verunreinigungen der Ausgangs-
- 20 verbindungen eingetragen wurden.
- 25

Das hergestellte rac/meso-Metalloccen der Formel Ia läßt sich direkt zu dem entsprechenden Tetrahydroindenylderivat der Formel Ib umsetzen. Die Hydrierung des rac/meso-Metalloccens der Formel Ia

30 wird wie oben bereits beschrieben in einem aromatischen oder sauerstoffhaltigen aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart von mindestens einem Hydrierkatalysator mit Wasserstoff durchgeführt.

Als aromatische Lösungsmittel werden Lösungsmittel bezeichnet,

35 die mindestens einen aromatischen Sechsring pro Molekül enthalten. Beispiele für aromatische Lösungsmittel sind Benzol, Toluol, Xylol (als Isomerengemisch),

o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Tetralin, Anisol, Cumol,

40 1,2-Diethylbenzol, 1,3-Diethylbenzol, 1,4-Diethylbenzol, 1-Ethyl-2-methylbenzol, 1-Ethyl-3-methylbenzol, 1-Ethyl-4-methylbenzol. Bevorzugt sind Anisol, Toluol, Benzol, Xylole (als Gemisch oder Reinstoff) und Tetralin.

45 Zu den sauerstoffhaltigen aprotischen Lösungsmitteln zählen aromatische und aliphatische Ether wie Anisol, Ethylphenylether, Isopropylphenylether, Diethylether, Di-n-butylether, tert-Butyl-

## 8

methylether, Tetrahydrofuran, Dioxan. Daneben können auch Ester aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren als Lösungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Essigsäureethylester und Buttersäurepropylester.

5

Das beschriebene Verfahren bezieht sich auf einen Temperaturbereich von 0°C bis 150°C. Insbesondere wird die Hydrierung bei 15°C bis 100°C durchgeführt.

- 10 Als Hydrierkatalysatoren kommen solche Verbindungen oder Elemente in Frage, die unter den angewendeten Hydrierbedingungen das Lösungsmittel nicht oder nur teilweise hydrieren. Beispiele für solche Hydrierkatalysatoren sind Palladium auf Aktivkohle, Palladium auf Bariumsulfat, Palladium auf Aluminiumoxid, Palladiumschwarz, Palladiumschwamm, Platinoxid, Platinschwarz, Platinschwamm. Bevorzugt werden Palladiumkatalysatoren, insbesondere Palladium auf Aktivkohle.

- 20 Das oben hergestellte reine bzw. mit weiteren Bestandteilen vermischte hydrierte rac/meso-Metallocen der Formel Ib kann weiter mit einer metallorganischen Verbindung  $R^3M^1$  zum rac/meso-Metallocen der Formel Ic umgesetzt werden oder direkt als Katalysator-komponente in der Polymerisation eingesetzt werden.

- 25 Bei der Verbindung  $R^3M^1$  ist  $M^1$  ein Element der 1. bis 3. Hauptgruppe, bevorzugt Lithium, Magnesium oder Aluminium und  $R^3$  hat die gleiche Bedeutung wie X in Formel I, außer Halogen. Besonders bevorzugt sind, wenn das rac/meso-Metallocen der Formel Ia isolierbar sein soll, metallorganische Verbindungen, bei denen der Rest  $R^3$  kein aliphatisch gebundenes  $\beta$ -Wasserstoffatom trägt. Beispiele für solche Verbindungen sind Lithiumorganyle wie  $CH_3Li$ , BenzylLi und  $C_6H_5Li$ , sowie Grignardverbindungen wie  $CH_3MgCl$ ,  $CH_3MgBr$ ,  $CH_3MgI$ , BenzylMgBr,  $C_6H_5MgCl$  und Aluminiumorganyle wie Trimethylaluminium oder Methylaluminoxan.

35

- Die Umsetzung erfolgt in einem gegenüber  $R^3M^1$  inerten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Diethylether oder Dimethoxyethan (DME) sowie Lösungsmittelgemische aus oben genannten Lösungsmittelklassen wie beispielsweise Toluol/THF, Toluol/Hexan/THF oder Hexan/Diethylether.

- 45 Die Substitution der Halogenatome am Übergangsmetall wird bei einer Temperatur von -100°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches, bevorzugt bei einer Temperatur

von -78°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches durchgeführt.

- Nach erfolgter Umsetzung kann das rac/meso-Metalocen der Formel
- 5 Ib beispielsweise durch Extraktion vom entstandenen Metall-halogenid abgetrennt und durch Kristallisation gewonnen werden, wobei sich das rac/meso-Verhältnis im Vergleich zum Ausgangsmaterial verändern kann.
- 10 Rac/meso-Metallocene des Typs silylverbrückte Bis-tetrahydroindenyl-Komplexe des Hafniums oder Zirkoniums werden bevorzugt folgendermaßen hergestellt. 1 Äquivalent Inden wird bei Raumtemperatur bis 50°C in einem Toluol/THF-Gemisch 100:1 bis 1:5, bevorzugt 20:1 bis 2:1 mit einer Lösung von n-Butyllithium (bevorzugt 1
- 15 Äquivalent) deprotoniert und anschließend bei -30°C bis Raumtemperatur mit einem halben Äquivalent eines alkyl- und/oder aryl-substituierten Dichlorsilans, wie z. B. Dimethyldichlorsilan, versetzt und 1 bis 5 Stunden bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 60°C nachgerührt. Anschließend wird mit einem wei-
- 20 teren Äquivalent Butyllithium bei Raumtemperatur bis 50°C deprotoniert, 1 bis 5 Stunden bei Raumtemperatur bis 50°C nachgerührt und bei einer Temperatur von -30°C bis 50°C, bevorzugt -10°C bis Raumtemperatur, mit 0,4 bis 1 Äquivalent, bevorzugt 0,45 bis 0,75 Äquivalenten des Tetrachlorids von Zirkonium oder Haf-
- 25 nium umgesetzt und anschließend 1 bis 5 Stunden nachgerührt. Im Falle von Dimethylsilyl-bis-indenylzirkoniumdichlorid wird die Komplexsuspension aus der Eintopfsynthese filtriert und mit Toluol oder THF, bevorzugt THF gewaschen. Der Filterkuchen, der rac/meso Dimethylsilyl-bisindenylzirkoniumdichlorid enthält, wird
- 30 in Toluol suspendiert, mit Palladium auf Kohle versetzt und bei einer Temperatur von 20°C bis 120°C, bevorzugt 50°C bis 90°C und einem Wasserstoffdruck von 5 bis 100 bar, bevorzugt 10 bis 50 bar hydriert. Rac/meso Dimethylsilyl-bis(tetrahydro-indenyl)-zirkoniumdichlorid wird durch Toluolextraktion von anorgani-
- 35 schen Nebenprodukten abgetrennt und nach Entfernen eines Großteils des Lösungsmittels als Feststoff isoliert.

- Das neue Verfahren hat überraschenderweise viele Vorteile. Die Ligandsynthese und die Komplexsynthese zum rac/meso-Metalocen
- 40 der Formel Ia werden im selben Reaktionsgefäß durchgeführt und weiterhin können bei der Komplexsynthese die gleichen nichtchlorierten Lösungsmittel eingesetzt werden, die bei der anschließenden Hydrierung zu einem rac/meso-Metalocen der Formel Ib und die bei der Substitution der Halogenatome X am Übergangsmetall M zu
- 45 einem rac/meso-Metalocen der Formel Ic verwendet werden können.



Durch Verwendung nichtchlorierter Lösungsmittel können wirksamere Hydrierkatalysatoren eingesetzt und die Reaktionen bereits bei relativ niedrigen Wasserstoffdrücken durchgeführt werden. Das ist besonders für technische Anwendungen interessant. Man vermeidet die unter Sicherheits- und Umweltaspekten bedenklichen chlorierten Lösungsmittel. Durch Verwendung von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder leicht polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Ether wird die anschließende Aufarbeitung der Metallocene erleichtert. Bei den bevorzugten Lösungsmitteln wie Anisol, Toluol, Benzol, Xylol, tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran kann das Produkt bei erhöhter Temperatur vollständig gelöst, der Hydrierkatalysator und anorganische salzartige Nebenprodukte abgetrennt und das Produkt kristallisiert werden oder die Lösung dann direkt als Katalysatorkomponente in die Polymerisation eingesetzt werden. Durch die gute Löslichkeit der hydrierten Produkte in aromatischen Lösungsmitteln bei erhöhter Temperatur ist die Hydrierung sehr konzentrierter Metallocensuspensionen möglich, was im Hinblick auf eine gute Raum-Zeit-Ausbeute von Vorteil ist. Außerdem sind, verglichen mit bekannten Verfahren, die benötigten Mengen an Hydrierkatalysator wesentlich preiswerter.

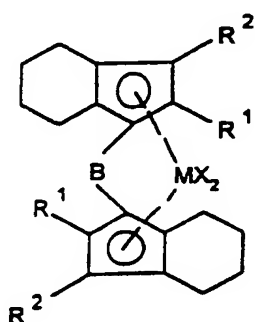
Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten rac/meso-Metallocene sind Verbindungen der Formel I in einem rac/meso-Verhältnis von  $> 20:1$  bis  $< 200:1$ , bevorzugt  $> 30:1$  bis  $< 100:1$ , besonders bevorzugt von  $> 35:1$  bis  $< 60:1$ , ganz besonders bevorzugt  $> 40:1$  bis  $< 50:1$ .

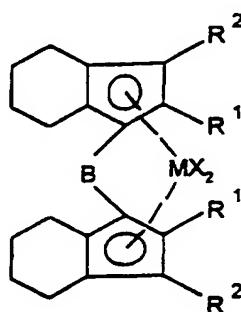
30

35

40



rac



meso

Formel I

45

wobei

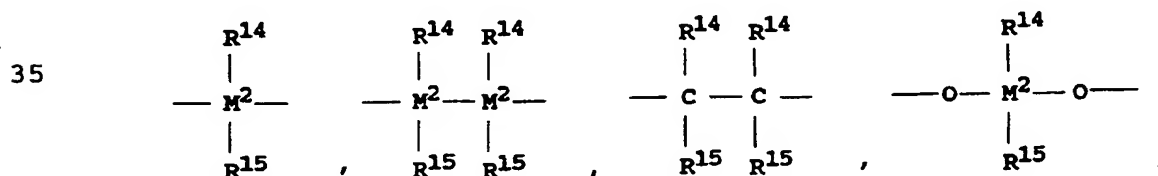
M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe IVb wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

- 5 die Reste X gleich oder verschieden sind, bevorzugt gleich, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-
- 10 alkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, wobei lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,
- 15 die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-
- 20 gruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-, SR<sup>5</sup>-, OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>-, SiR<sup>5</sup><sub>3</sub>- oder PR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Rest mit R<sup>5</sup> in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R<sup>2</sup> gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R<sup>1</sup> gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-
- 25 Alkyl bedeuten,

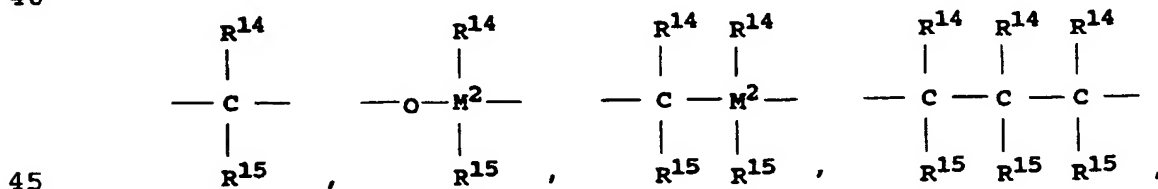
B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die beispielsweise ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind.

30

Beispiele für solche Brücken sind



40



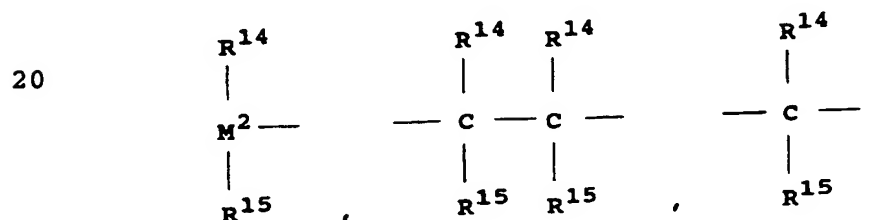
## 12

=BR<sup>14</sup>, =AlR<sup>14</sup>, -Ge-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>14</sup>, =CC, =PR<sup>14</sup> oder =P(O)R<sup>14</sup> ist, wobei R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe ist wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere

- 5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl-, insbesondere CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, insbesondere Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine
- 10 C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, insbesondere C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, insbesondere C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

15

Die Brücke B bedeutet bevorzugt



25

wobei M<sup>2</sup> Silizium oder Germanium ist und R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

- 30 R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten bevorzugt Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, CF<sub>3</sub>-Gruppe, C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryl-, Pentafluorphenylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe,
- 35 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe.

- Besonders bevorzugt ist B eine Brücke R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>C=, R<sup>14</sup>R<sup>15</sup>Si= oder -CR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-CR<sup>14</sup>R<sup>15</sup>-, wobei R<sup>14</sup> und R<sup>15</sup> gleich oder verschieden sind und
- 40 ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

- Die besonders bevorzugten rac/meso-Metallocene der Formel I weisen Kombinationen folgender Molekülfragmente auf:
- 45

## 13

B:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}-$  oder  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=$ , bevorzugt  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}=$

$\text{MX}_2$ :  $-\text{ZrCl}_2$ ,  $-\text{HfCl}_2$ ,  $-\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$

5 Ligand: Tetrahydroindenyl

Beispiele für rac/meso-Metallocene der Formel I sind nachfolgend genannt:

- 10 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid  
 rac/meso-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid
- 15 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl
- 20 rac/meso-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl  
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid
- 25 rac/meso-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid  
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdimethyl  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdimethyl
- 30 rac/meso-Ethandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdimethyl  
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid
- 35 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid  
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid
- 40 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl  
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondimethyl
- 45 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid

## 14

- rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid  
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid  
 5 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdimethyl  
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdimethyl  
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafni-  
 10 umdimethyl

Bei den obengenannten rac/meso-Metallocenen beträgt das rac/meso-Verhältnis bevorzugt > 30:1 bis < 100:1, besonders bevorzugt > 35:1 bis < 60:1, ganz besonders bevorzugt > 40:1 bis < 50:1 und  
 15 Alkyl bedeutet lineares oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeutet wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl oder Decyl.

Die erfindungsgemäßen rac/meso-Metallocene können überraschender-  
 20 weise direkt als Katalysatorkomponente zur Herstellung hochisotaktischer Polyolefine eingesetzt werden, ohne daß eine Isolierung der rac-Form notwendig ist. Ein solches Katalysatorsystem enthält mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein rac/meso-Metallocen. Es können auch Metallocen-Mischungen verwendet  
 25 werden, z.B. Mischungen von zwei oder mehr rac/meso-Metallocenen der Formel I oder Mischungen eines oder mehrerer rac/meso-Metallocene der Formel I mit einem oder mehreren davon verschiedenen Metallocenen wie einem Bisindenyl-Metallocen, das im Sechsring des Indenylliganden substituiert ist. Solche sechsringsubsti-  
 30 tuierten Metallocene sind z.B. in EP-A-0 646 604 beschrieben. Darüberhinaus kann das rac/meso-Metallocen auch in getragener Form zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Die Cokatalysatorkomponente, die im Katalysatorsystem enthalten  
 35 sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer anderen Lewis-Säure oder eine ionische nichtkoordinierende Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt. Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel  
 40 II



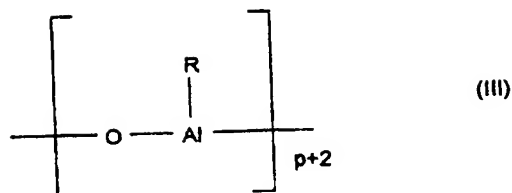
(II)

verwendet. Aluminoxane können cyclisch wie in Formel III

45

15

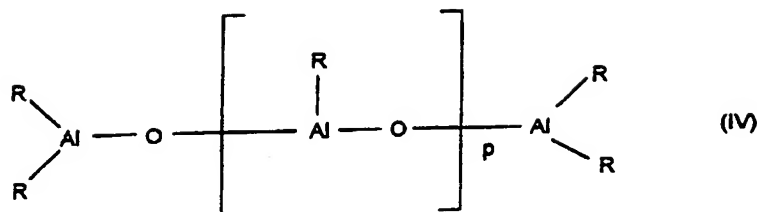
5



oder linear wie in Formel IV

10

15



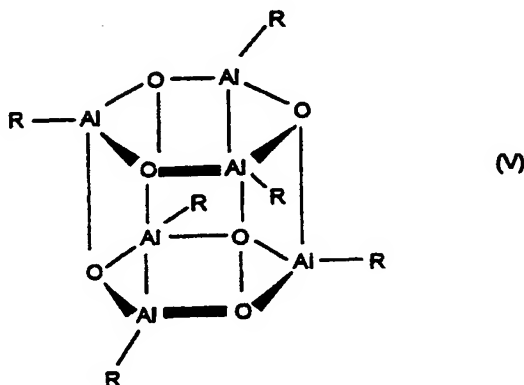
20

oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden, vgl. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-1969.

25

30

35



Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden sein und eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

40

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

45

## 16

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff oder Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 bis 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

5

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten hergestellt werden. Nach einer bekannten Methoden wird eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, umgesetzt. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ( $AlR_3 + AlR'_3$ ) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-302 424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden außer Aluminoxan z.B. auch andere aluminiumorganische Verbindungen oder bororganische Verbindungen verstanden, die  $C_1$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl- oder Halogenalkyl, wie Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toly, Benzylgruppen, p-Fluorphenyl, 3,5-Difluorphenyl, Pentachlorphenyl, Pentafluorphenyl, 3,4,5-Trifluorphenyl und 3,5-Di(trifluoromethyl)phenyl.

Besonders bevorzugt sind bororganische Verbindungen. Beispiele für solche bororganische Verbindungen sind Trifluorboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran.

40 Besonders bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Als ionische nichtkoordinierende Cokatalysatoren werden z.B. Verbindungen verstanden, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$  oder  $ClO_4^-$ . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Säuren wie Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Tri-

## 17

ethylamin, Tri-n-butylamin, Methylaldiphenylamin, Pyridin, p-Brom-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen oder Triphenylcarbenium eingesetzt.

5

Beispiele für solche ionischen Verbindungen sind  
Triethylammoniumtetra(phenyl)borat, Tributylammoniumtetra(phenyl)borat,  
Trimethylammoniumtetra(phenyl)borat, Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,

10

Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat,  
Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat,  
Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat,  
Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat,

15

Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,  
N,N-Dimethylanilintetra(phenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat,  
N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate,  
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,

20

Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

25

Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,  
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,  
Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat,  
Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat,

30

Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat.  
Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder  
N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat.

35

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie 7,8-Dicarbaundecaboran(13),

40

Undecahydrid-7,8-dimethyl-dicarbaundecaboran,  
Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbonaboran,  
Tri(butyl)ammoniumdecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat,  
4-Carbanonaboran(14) Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat,  
Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat, Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,

45

Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,  
Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate, Tri(butyl)ammonium-1-carba-



- dodecaborate,  
Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,  
Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat)cobaltate(III),  
5 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferat(III)  
von Bedeutung.

Das rac/meso-Metallocen/Cokatalysatorsystem kann ungeträgert oder  
10 bevorzugt auch geträgert in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Fest-  
15 stoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide oder feinteilige Polymerpulver, wie Polyolefine.

Geeignet sind anorganische Oxide von Elementen der Gruppen 2,3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Bei-  
20 spiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten Oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind MgO, ZrO<sub>2</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um  
25 nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 m<sup>2</sup>/g bis 1000 m<sup>2</sup>/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 ml/g bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße  
30 von 1 µm bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 µm bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 ml/g und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 µm bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich  
35 von 200 m<sup>2</sup>/g bis 400 m<sup>2</sup>/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 ml/g bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 µm bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen  
40 Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Der Gewichtsverlust beim Glühen (LOI = Loss on igni-  
45 tion) sollte 1 % oder weniger betragen. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung, wie Stickstoff, erfolgen.

- Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200°C und 800°C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.
- 10 Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischen Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppe auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium oder auch Aluminoxan wie Methylaluminoxan. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials kann dadurch erfolgen, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoff, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol.
- 20 Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50°C und 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.
- 25 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol, können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems kann beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen rac/meso-Metalloccen-Komponenten in einem geeigneten Lösemittel mit der Co-katalysatorkomponente in Kontakt gebracht, um ein lösliches Reaktionsprodukt zu erhalten. Das lösliche Reaktionsprodukt wird dann zum dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial gegeben, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte rac/meso-Metalloccen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum großen Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Alternativ zu oben beschriebenen Trägerungsverfahren sind auch andere Zugabereihenfolgen von rac/meso-Metalloccenen, Co-katalysatoren und Träger möglich.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgende Schritte

20

a) Herstellung einer rac/meso-Metalloccene/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Lösemittel (Voraktivierung), wobei die rac/meso-Metalloccen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.

25

b) Aufbringen der voraktivierten rac/meso-Metalloccen/Cokatalysatorlösung auf einen porösen, im allgemeinen anorganischen dehydratisierten Träger

30

c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung

d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems

35

e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

40

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der voraktivierten rac/meso-Metalloccen-Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig und in denen sich die Einzelkomponente bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus rac/meso-Metalloccen- und Cokatalysatorkomponente in dem gewählten

Lösemittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan, Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan, und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders  
5 bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Cokatalysator wie Aluminoxan und rac/meso-Metalloen können über einen weiten Bereich variiert werden.  
10 Bevorzugt wird im Falle von Aluminoxan ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im rac/meso-Metalloen von 10:1 bis 1000:1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50:1 bis 500:1. Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30%ige toluolische Lösungen eingesetzt, die Verwendung von  
15 10%-igen Lösungen ist aber auch möglich.

Das erfindungsgemäße rac/meso-Metalloen kann voraktiviert werden. Zur Voraktivierung kann das rac/meso-Metalloen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Cokatalysators wie Alumin-  
20 oxan in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das rac/meso-Metalloen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Cokatalysator-Lösung wie Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Es ist ebenfalls möglich, das in der Metalloensynthese erhaltene rac/meso-  
25 metalloenhaltige Reaktionsgemisch mit der Cokatalysatorlösung, z.B. Aluminoxanlösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Die Voraktivierungszeit kann ungefähr 1 Minute bis 200 Stunden betragen. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25°C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im  
30 Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50°C und 100°C.

35 Die voraktivierte Lösung kann anschließend mit einem inerten Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Kieselgel als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei  
40 beliebig. Die voraktivierte Metalloen-Cokatalysator-Lösung kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung kann 100 % des Gesamtporen-  
45 volumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen. Bevorzugt ist dabei ein Bereich von 100 bis 500 %, besonders bevorzugt 110 bis

300 % des Gesamtporenvolumens oder aber 50 % bis 100 % bzw. bevorzugt 70 bis 95 %.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte Lösung mit dem Träger-  
5 material in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0°C und 100°C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich. Nach der Vereinigung von Trägermaterial und Lösung wird die Mischung noch etwa 1 Minute bis 1 Stunde, bevor-  
zugt 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

10

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der  
15 Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden  
20 bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30°C und 60°C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

25 Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlen-  
30 wasserstoffrest wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung  
35 in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Dazu wird beispielsweise das geträgerte Katalysatorsystem in einem inerten Kohlenwasserstoff wie etwa Hexan suspendiert und bei einer Temperatur von 0°C bis 60°C in Gegenwart von mindestens einem Ole-  
40 fin wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Hexen, Buten oder 4-Methyl-1-penten vorpolymerisiert. Anschließend kann das vorpolymerisierte Katalysatorsystem bis zur Rieselfähigkeit getrocknet werden. Alternativ kann diese Suspension auch direkt für die Polymerisation verwendet werden. Eine weitere mögliche Ausgestal-  
45 tungsvariante besteht darin, das Katalysatorsystem in der Gasphase vorzupolymerisieren. Dazu wird unter Rührung mindestens ein

## 23

Olefin obiger Bedeutung durch das in Pulverform vorliegende Katalysatorsystem geleitet.

- Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des
- 5 geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines  $\alpha$ -Olefins, wie Styrol, als aktivitätssteigernde Komponente oder eines Antistatikums, zugesetzt werden.

- Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems
- 10 enthaltend mindestens ein rac/meso- Metallocen der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

- 15 Das geträgerte Katalysatorsystem kann für die Polymerisation von Olefinen in Kombination mit einem Aluminiumalkyl oder einem Aluminoxan als Scavenger eingesetzt werden. Die löslichen Aluminiumkomponenten werden dem Monomeren zugesetzt und dienen zur
- 20 Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Aluminiumkomponente hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.
- 25 Bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  polymerisiert, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und  $R^a$  und  $R^b$  zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.
- 30

- Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene
- 35 wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen
- 40 mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethylen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

45

## 24

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von  $-60^{\circ}\text{C}$  bis  $300^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $50^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders  $50^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bar bis 2000 bar, bevorzugt 5 bar bis 64 bar.

5

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

- 10 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

- Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen  
15 keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

- Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können hochisotaktische Polyolefine, wie Polypropylen mit hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten werden.  
20

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

25

- Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenkgefäßen aufbewahrt.  
30

Es bedeuten:

- |                     |   |   |
|---------------------|---|---|
| VZ                  | = | Viskositätszahl in $\text{cm}^3/\text{g}$   |
| $M_w$               | = | Molmassengewichtsmittel in $\text{g/mol}$ (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie)                               |
| 35 $M_w/M_n$        | = | Molmassendispersität  |
| Schmp.              | = | Schmelzpunkt in $^{\circ}\text{C}$ (ermittelt mit DSC, $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Aufheiz/Abkühlgeschwindigkeit) |
| II                  | = | Isotaktischer Index ( $\text{II} = \text{mm} + 0,5 \text{ mr}$ )  |
| 40 $n_{\text{iso}}$ | = | Isotaktische Blocklänge<br>( $n_{\text{iso}} = 1 + [2 \text{ mm}/\text{mr}]$ )  |

II und  $n_{\text{iso}}$  ermittelt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie  
Bestimmung des rac:meso-Verhältnisse mittels  $^1\text{H}$ -NMR

- 45 Synthese von rac/meso-Metallocenen

## Beispiel A

rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4, 5, 6, 7 -tetrahydro-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (1)

5

Eine Lösung von 50 g (387 mmol) Inden (90%ig) in 320 ml Toluol und 48 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 150 ml (400 mmol) einer 20% Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und für eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde die

10 Suspension auf -10°C gekühlt und mit 23.5 ml (200 mmol) Dimethyldichlorsilan versetzt. Nach einer einstündigen Nachrührzeit wurden 150 ml (400 mmol) einer 20% Lösung von Butyllithium in Toluol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde nachgerührt.

46 g (197 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden zum Reaktionsgemisch  
15 gegeben die orange Suspension 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und mit 100 ml THF nachgewaschen.

Der Filterkuchen von rac/meso-Dimethylsilandiylbisindenylzirkoniumdichlorid wurde in 500 ml Toluol zusammen mit 1.5 g (1.4 mmol) Palladium (10% auf Aktivkohle) suspendiert und bei 70°C und einem  
20 Wasserstoffdruck von 20 bar hydriert. Nach 5 Stunden wurde die Reaktionsmischung heiß filtriert, auf die Hälfte eingeeengt und bei 0 - 5°C kristallisiert. Es wurden 35.3 g (39% bezogen auf Inden) rac/meso-Dimethylsilandiylbis(4, 5, 6, 7 -tetrahydro-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (1) (rac/meso 38 : 1) erhalten.  
25 ten.

## Polymerisationsbeispiele

## Beispiel 1

30

Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und 25 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumin-oxanlösung (entsprechend 37 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war  $p = 22$ ) befüllt. Der Inhalt wurde bei 30°C 5 Minuten  
35 bei 250 Upm gerührt. Parallel dazu wurden 5 mg des Metallocens Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorid (aus Beispiel A, Verbindung (1), rac/meso = 38:1-Mischung) in 10 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumin-oxanlösung (17 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde in  
40 den Reaktor gegeben und es wurde eine Stunde bei 70°C polymerisiert.

Es wurden 2,03 kg Polymer erhalten. Die Metallocenaktivität betrug 406 kgPP/gMet. Am Polymeren wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

45 VZ= 42 cm<sup>3</sup>/g; Molmasse  $M_w = 32500$  g/mol,  $M_w/M_n = 1,9$ ; Schmelzpunkt 140°C; II = 94,8 %;  $n_{iso} = 35$ .



## Beispiel 2

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

- 86 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid und 82 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (aus Beispiel A, rac/meso 38:1) wurden bei Raumtemperatur in 18 cm<sup>3</sup> (84 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung<sup>1)</sup> gelöst. Der Ansatz wurde mit 50 cm<sup>3</sup> Toluol verdünnt und 10 min bei 25 °C gerührt. In diese Lösung wurden 15 g SiO<sub>2</sub><sup>2)</sup> langsam eingetragen. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 2 h bei 40°C unter Vakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand 5 h bei 25°C und 10<sup>-3</sup> mbar getrocknet. Es wurden 23 g eines frei fließenden, orange-rosa-farbenen Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew.-% Zr und 9,6 Gew.-% Al enthielt.

## Polymerisation:

- Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm<sup>3</sup> 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1.5 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm<sup>3</sup> Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Abgasen des überschüssigen Monomers gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.1 kg Polypropylen-Pulver.
- Die Katalysatoraktivität betrug 288 kg PP / (g Met x h) oder 2,1 kg PP/(g Kat x h). Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 146°C; M<sub>w</sub> = 180 000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,6, VZ = 140 cm<sup>3</sup>/g, SD = 370 g/dm<sup>3</sup>
- <sup>1)</sup> Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA
- <sup>2)</sup> Silica Typ MS 948, W.R. Grace, Davison Chemical Division, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1,6 ml/g, calciniert bei 800°C.

## Beispiel 3

- 40 Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

- Der Ansatz aus Beispiel 2 wurde mit 113 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid und 82 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoniumdichlorid (aus Beispiel A, rac/meso 38:1) wiederholt. Es resultierten 24 g eines frei fließenden

rotorangen Pulvers, das laut Elementaranalyse 0,15 Gew.-% Zr und 10,1 Gew.-% Al enthielt.

Polymerisation:

5 Die Polymerisation wurde analog Beispiel 2 durchgeführt.

Es resultierten 3,2 kg Polypropylen-Pulver.

Die Katalysatoraktivität betrug 258 kg PP/(g Met x h) oder 2,1 kg PP/(g Kat x h). Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Eigenschaften auf: Smp. 147 °C ;  $M_w = 480\,000$  g/mol,

10  $M_w/M_n = 4,7$ , VZ = 430 cm<sup>3</sup>/g, SD = 360 g/dm<sup>3</sup>.

15

20

25

30

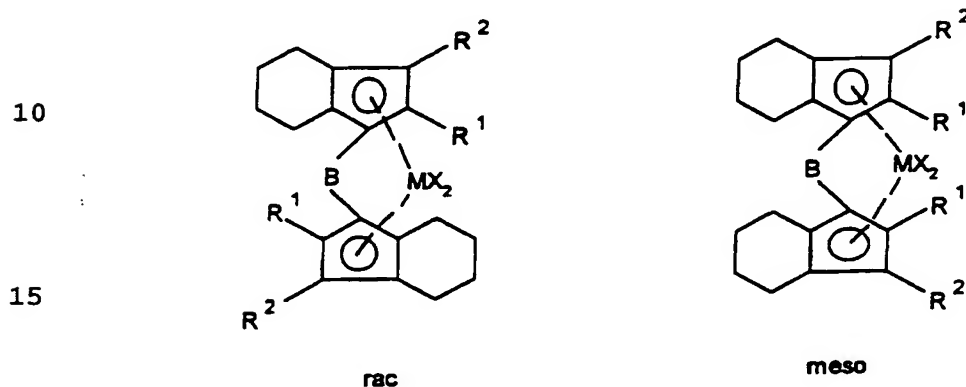
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines rac/meso-Metallocens der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von  $> 20:1$  bis  $< 200:1$



Formel I

wobei

M ein Metall der Gruppen IIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet,

die Reste X gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten,

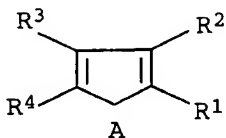
die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-, SR<sup>5</sup>-, OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>-, SiR<sup>5</sup><sub>3</sub>- oder PR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Rest mit R<sup>5</sup> in der Bedeutung von X bedeuten,

B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet,

enthaltend die Schritte:

- a) Umsetzung einer substituierten Cyclopentadiens der Formel A mit einem

5



10

Verbrückungsreagenz  $BY_2$  zu einem verbrückten Biscyclopentadienylligandsystem,

15

- b) Umsetzung des verbrückten Biscyclopentadienylligandsystems mit einem Metallhalogenid zu einem Metallocen der Formel Ia

- c) Hydrierung des Metallocens der Formel Ia zu einem Metallocen der Formel Ib

20

- d) und optional die Umsetzung eines Metallocens der Formel Ib mit einer metallorganischen Verbindung  $R^3M^1$  zu einem Metallocen der Formel Ic

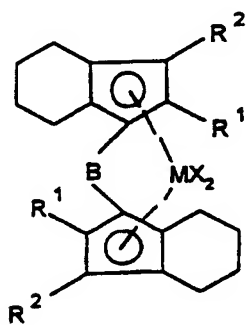
wobei alle Schritte im gleichen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

25

2. Chirales rac/meso-Metallocen der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von  $> 20:1$  bis  $< 200:1$

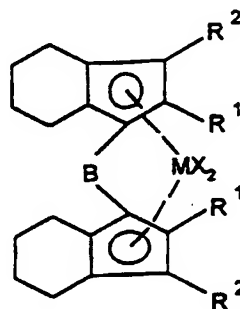
30

35



40

rac



meso

Formel I

wobei

45

M ein Metall der Gruppen IIIB, IVB, VB oder VIB des Periodensystems der Elemente bedeutet,

5 die Reste X gleich oder verschieden sind, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten,

10 die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy-,  
15 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR<sup>5</sup><sub>2</sub>-, SR<sup>5</sup>-, OSiR<sup>5</sup><sub>3</sub>-, SiR<sup>5</sup><sub>3</sub>- oder PR<sup>5</sup><sub>2</sub>-Rest mit R<sup>5</sup> in der Bedeutung von X bedeuten,

20 B eine Brücke zwischen den Tetrahydro-Indenylliganden bedeutet.

3. Katalysator, enthaltend a) mindestens ein chirales rac/meso-Metallocen der Formel I gemäß Anspruch 2 und b) mindestens  
25 einen Cokatalysator.

4. Katalysator gemäß Anspruch 3 zusätzlich enthaltend einen Träger.

30 5. Katalysator gemäß Anspruch 3 oder 4, in vorpolymerisierter Form.

6. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines  
35 Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.

7. Verwendung eines Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Polymerisation von Olefinen.

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 98/04630

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F17/00 //C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HALTERMAN, R.L. ET AL.: "synthesis of ansa-2,2'-bis((4,7-dimethyl-inden-1-yl)methyl)-1,1'-binaphthyl and ansa-2,2'-bis((4,5,6,7-tetrahydroinden-1-yl)methyl)-1,1'-binaphthyltitanium and -zirconium dichlorides" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 520, 1996, pages 163-170, XP002085486 see the examples --- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1998

Date of mailing of the international search report

08/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  Application No

PCT  98/04630

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 96,  20 May 1919  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 289746,  WANG, D.-Q. ET AL.: "ansa-metallocene  derivatives. (II). syntheses and  structures of  tetramethyldisiloxanediylbis(1-indenyl and  tetrahydroindenyl)zirconium dichlorides"  XP002085487  see abstract  &amp; GAODENG XUEXIAO HUAXUE XUEBAO,  vol. 17, no. 2, 1996, pages 231-235,  -----</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

/EP 98/04630

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07F17/00 //C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HALTERMAN, R.L. ET AL.: "synthesis of ansa-2,2'-bis((4,7-dimethyl-inde-1-yl)methyl)-1,1'-binaphthyl and ansa-2,2'-bis((4,5,6,7-tetrahydroinden-1-yl)methyl)-1,1'-binaphthyltitanium and -zirconium dichlorides" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 520, 1996, Seiten 163-170, XP002085486 see the examples --- -/--	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT 98/04630

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 96, 20. Mai 1919 Columbus, Ohio, US; abstract no. 289746, WANG, D.-Q. ET AL.: "ansa-metallocene derivatives. (II). syntheses and structures of tetramethyldisiloxanediylbis(1-indenyl and tetrahydroindenyl)zirconium dichlorides" XP002085487 siehe Zusammenfassung &amp; GAODENG XUEXIAO HUAXUE XUEBAO, Bd. 17, Nr. 2, 1996, Seiten 231-235, -----</p>	1-7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**